

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-95253

(43)公開日 平成8年(1996)4月12日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/11	5 0 1			
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/ 30	5 7 4 5 7 5

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平6-252849

(22)出願日 平成6年(1994)9月21日

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 渡辺 聡

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の

1 信越化学工業株式会社合成技術研究所
内

(72)発明者 石原 俊信

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の

1 信越化学工業株式会社合成技術研究所
内

(74)代理人 弁理士 小島 隆司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水溶性膜材料

(57)【要約】

【構成】 化学増幅型レジスト層の上層を形成する水溶性膜材料であって、N-ビニルピロリドンと他のビニル系モノマーとの水溶性共重合体とフッ素含有有機酸とを重量比として20:80~70:30の割合で含有してなることを特徴とする水溶性膜材料を提供する。

【効果】 本発明の水溶性膜材料は、化学増幅型レジスト層の上層の反射防止膜及び保護膜としても機能を有し、成膜性よく、微細で寸法精度及び合わせ精度が高く、簡便で生産性が高く、再現性よくレジストパターンの形成を可能にし得るものである。従って、本発明材料を用いることにより、半導体集積回路を製造する際のフォトリソグラフィーのパターン形成時に凹凸のある基板上にも高精度の微細加工を行なうことができる。

2

よってレジスト層-反射防止膜界面における反射光を大幅に低減させ、このことによってレジスト像のパターン寸法の変動量をレジスト単層に比べ1/3に抑え得るものである。

【0010】しかしながら、上記パーフルオロアルキル化合物は、有機溶剤に対する溶解性が低いことから塗布膜厚を制御するためにフロン等の希釈液で希釈して用いる必要がある上、上記パーフルオロアルキル化合物からなる反射防止膜の除去剤としてフロン等を用いているが、現在、フロンは環境保護の観点からその使用が問題となっており、且つ工程数も増えるという問題を有している。

【0011】また、特開昭62-62521号公報記載の方法は反射防止膜材料として水溶性である多糖類を用いることによって、レジスト-反射防止膜界面でのインターミキシングを起こすことなく、また反射防止膜の除去を現像工程と共用できるものでプロセス的にも問題がなく、しかも簡便であるというものである。しかし、上記多糖類は上記パーフルオロアルキル化合物に比べ屈折率が低くないために、パターン寸法の変動量がレジスト単層に比べ2/3しか抑えることができず、満足できるものではない。

【0012】更に、特開平5-188598号公報記載の方法は、反射防止膜材料として水又は水性アルカリ溶液中に可溶性もしくは分散性であるフィルム形成性ポリマーバインダーと、水又は水性アルカリ溶液中に可溶性もしくは分散性である低屈折率のフルオロカーボン化合物との2成分系で構成され、ジアゾナフトキノン化合物を用いた汎用レジストの反射防止膜材料として効果を発揮しているが、ここで用いられているフルオロカーボン化合物が全てアンモニウムイオンを有していることから、化学増幅型レジスト表面の酸の失活を引き起こし、上記PEDの問題を解決することができない。

【0013】そこで、特開平6-118630号公報記載の方法は、反射防止膜材料として水溶性膜形成成分が固形分中90重量%以上とプロトン発生物質が固形分中10重量%以下で構成されているが、上記特開昭62-62521号公報の欠点と同様に、屈折率が低くないために化学増幅型レジストの反射防止膜材料としての機能に欠け、しかもプロトン発生物質の例として挙げられている水溶性の無機酸や有機酸を固形分中10重量%以上加えると酸の供給過剰によるパターンプロファイルの劣化が起こり、更にプロトン発生物質の例として挙げられているアンモニウム弱酸塩により化学増幅型レジスト表面の酸の失活を引き起こし、上記PEDの問題を解決することができない。

【0014】また、特開平6-148896号公報記載の方法は、反射防止膜材料としてポリビニルピロリドン単独重合体とフッ素含有有機酸アンモニウム塩で構成、実施され、しかも汎用レジストのみの実施しかしておら

ず、特開平5-188598号公報の欠点と同様に上記化学増幅型レジスト材料のPEDの問題を解決するものではない。更にポリビニルピロリドン単独重合体であることから、疎水性を有するユニットがないためにレジスト膜上での成膜性が悪く、屈折率も高いという欠点を有している。

【0015】本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、成膜性よく、微細で寸法精度及び合わせ精度が高く、簡便で生産性が高く、再現性よくレジストパターンを形成するための反射防止膜及び保護膜としての機能を有する、化学増幅型レジスト膜の上層を形成するための水溶性膜材料を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、N-ビニルピロリドンと他の重合性ビニルモノマーとの共重合体（以下、N-ビニルピロリドン系共重合体と略称する）であって、水溶性の共重合体に対し、水には難溶性であるが、前記水溶性N-ビニルピロリドン系共重合体との相溶性に優れたフッ素含有有機酸を重量比として前者：後者＝20：80～70：30の割合で配合した混合水溶液を化学増幅型レジスト層上層の反射防止膜材料として用いることにより、入射光の損失なしにレジスト層表面での反射光を低減し得、且つレジスト層での光多重干渉によるパターン寸法の変動量をレジスト単層に比べ大幅に抑えることができ、しかもPEDの問題を解決し得る化学増幅型レジスト上層の保護膜として有用であることを知見した。

【0017】即ち、上記フッ素含有有機酸は水に対して難溶性且つ低屈折率の化合物であるが、この化合物とこの化合物に対して相溶性に優れた水溶性N-ビニルピロリドン系共重合体を主成分とする混合水溶液を化学増幅型レジスト層の上層として反射防止層（波長248nmでの屈折率1.55以下）を形成した場合、光の反射率を大幅に低減し得、それ故、レジスト像の寸法精度を向上させることができ、且つレジスト層での光多重干渉によるパターン寸法の変動量をレジスト単層に比べ1/2以下に抑えることもできる上、成膜性よく、レジスト層-反射防止膜界面でもインターミキシングを起こすことなく、また反射防止膜の除去を現像工程と共用することもできるのでプロセス的にも問題がなく、しかも作業工程が簡便であり、環境面での問題もなく、更にアンモニウム塩等の塩基性物質を有していないため、PEDの問題も解決し得る化学増幅型レジスト上層の保護膜として有用であるということを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【0018】従って、本発明は、化学増幅型レジスト層の上層を形成する水溶性膜材料であって、N-ビニルピロリドンと他のビニル系モノマーとの水溶性共重合体とフッ素含有有機酸とを重量比として20：80～70：

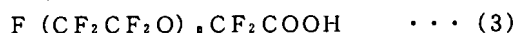
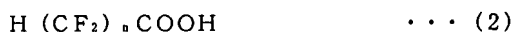
5

30の割合で含有してなることを特徴とする水溶性膜材料を提供する。

【0019】以下、本発明を更に詳しく説明すると、本発明の水溶性膜材料は水溶性ポリマーであるN-ビニルピロリドン系共重合体を含有するものであるが、この共重合体として、N-ビニルピロリドン/酢酸ビニル共重合体、N-ビニルピロリドン/ビニルアルコール共重合体、N-ビニルピロリドン/アクリル酸共重合体、N-ビニルピロリドン/アクリル酸メチル共重合体、N-ビニルピロリドン/メタクリル酸共重合体、N-ビニルピロリドン/メタクリル酸メチル共重合体、N-ビニルピロリドン/マレイン酸共重合体、N-ビニルピロリドン/マレイン酸ジメチル共重合体、N-ビニルピロリドン/無水マレイン酸共重合体、N-ビニルピロリドン/イタコン酸共重合体、N-ビニルピロリドン/イタコン酸メチル共重合体、N-ビニルピロリドン/無水イタコン酸共重合体等が挙げられるが、特にN-ビニルピロリドン/酢酸ビニル共重合体が好ましく使用できる。なお、N-ビニルピロリドンと他の重合性ビニルモノマーとの共重合割合は、特に制限されないが、モル比として30:70~90:10であることが好ましい。これらの水溶性ポリマーは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

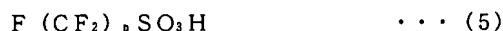
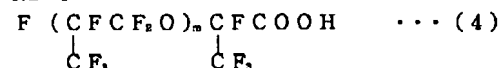
【0020】また、本発明の水溶性膜材料は水に対して難溶性であるが前記水溶性ポリマーとの相溶性に優れるフッ素含有有機酸を含むものであるが、その成分として下記一般式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)及び(6)で表されるフッ素含有有機酸が挙げられる。

【0021】



【0022】

【化2】



【0023】ここで、nは4~15の整数、mは1~10の整数であるが、nは6~10、mは2~4が好ましい。

【0024】本発明の水溶性膜材料は、水溶性ポリマーであるN-ビニルピロリドン系共重合体を固形分中20~70重量%、好ましくは30~60重量%、水に対して難溶性であるが前記水溶性ポリマーとの相溶性に優れ、アンモニウム塩ではないフッ素含有有機酸を固形分中30~80重量%、好ましくは40~70重量%を含有してなる混合水溶液であり、回転注型可能な水溶性膜として用いることができる。N-ビニルピロリドン系共

6

重合体量が20重量%に満たないと相溶性及び成膜性が悪くなる場合があり、70重量%を越えると波長248nmでの屈折率が1.55以上となって反射防止効果が小さくなる場合がある。この水溶性膜材料のN-ビニルピロリドン系共重合体成分とフッ素含有有機酸成分の和、即ち固形分の配合量は、水溶性層の膜厚を300~3,000Å(0.03~0.3μm)に設定するために、全体の1~30重量%、特に2~15重量%が望ましく、1重量%に満たないと膜厚が300Åより薄くなって反射防止効果及び保護効果が小さくなる場合があり、30重量%を越えると膜厚が3,000Åより厚くなって剥離工程時の負担が大きくなり、好ましくない場合がある。

【0025】本発明の水溶性膜材料は上記成分を混合することにより得ることができ、化学増幅型レジストの反射防止膜として又は保護膜として機能するが、勿論ジアゾナフトキノン化合物を用いた汎用レジストの反射防止膜として使用してもなんら問題はない。

【0026】本発明の水溶性膜材料を用いたレジストパターンを形成するには、化学増幅型レジストの公知の方法を採用し得、例えば図1に示すポジ型のレジスト材料のリソグラフィー工程により行なうことができる。まず、ケイ素ウエハー等の基板1上にスピコート等の方法でレジスト層2を形成し、このレジスト層2の上に本発明の水溶性膜材料をスピコート等の方法で塗布して水溶性層3を形成し、水溶性層3に波長190~500nmの紫外線もしくはエキシマレーザー4を縮小投影法により所望のパターン形状に露光し、即ち図1(c)においてA部分を露光し、PED(Post Exposure Bake)を行ない、次いで水により水溶性層3を除去し、現像液を用いて現像する方法によりレジストパターン5を形成することができる。なお、現像時にアルカリ現像液を用いて水溶性層3の除去と現像を同時に行うことも可能である。

【0027】この場合、水溶性層3は、300~3,000Åの厚さ、特に248nmの露光光の場合400~440Å、その3倍、5倍程度の厚さに形成することが好ましい。

【0028】図1に示した例においてはフォトリソレジスト層2としてポジ型のレジストを用いたのでB部分がレジストパターンとして残るが、化学増幅型レジストとしては所定波長の光に対して所定レベルのコントラスト閾値を示すものであればポジ型、ネガ型のいずれも使用することができる。

【0029】ここで、本発明の反射防止膜として機能する水溶性層の光散乱低減効果について図2、3を参照して説明すると、図2に示すように、基板1にレジスト層2を形成しただけでは、入射光I₀が空気-レジスト層界面でかなりの反射(I_{r1})が起こり、入射光量が損失すると共に、レジスト層2内に入った光がレジスト層-

7

基板界面で反射 (I_{r2}) し、この反射光 I_{r2} がレジスト層-空気界面で再度反射 (I_{r3}) することが繰り返されるため、レジスト層で光多重干渉が生じる。

【0030】これに対し、図3に示すように、レジスト層2上に本発明の反射防止層3を形成することにより、入射光 I_0 の空気-反射防止層界面での反射光 I_{r4} 、反射防止層-レジスト層界面での反射光 I_{r5} 、レジスト層-反射防止層界面での反射光 I_{r6} 、反射防止層-空気界面での反射光 I_{r7} を低減し得る。このように、反射光 I_{r4} 、 I_{r5} を低減し得るので入射光量の損失が減少し、
10 また反射光 I_{r6} 、 I_{r7} を低減し得るのでレジスト層2内での光多重干渉が抑制される。

【0031】即ち、反射防止の原理から、レジスト層の露光光に対する屈折率を n 、露光光の波長を λ とすると、反射防止膜の屈折率 n' を \sqrt{n} 、その膜厚を $\lambda/4n'$ の基数倍に近づけるほど、この反射防止の反射率（振幅比）は低減する。従って、この場合、化学増幅型レジスト材料としてフェノール樹脂系の材料を用いると、その248nmでの屈折率は約1.78程度であり、一方本発明の水溶性膜の248nmでの屈折率は
20 1.50以下であり、更に波長248nm (KrFエキ*

部分的に水酸基を t -ブトキシカルボニル基で

保護したポリヒドロキシスチレン	75重量部
トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム	5重量部
2, 2'-ビス(4- t -ブトキシカルボニル	
オキシフェニル) プロパン	20重量部
1-エトキシ-2-プロパノール	450~550重量部

【0036】水溶性膜材料としては、下記の組成のもの ※の屈折率は1.51であった。
を使用した。なお、この材料の皮膜の波長248nmで※

Luviskol VA-64 (BASFジャパン (株))	
社製、N-ビニルピロリドン/酢酸ビニル6:4の共重合体)	2.0重量部
C-5800 ((株) ダイキンファインケミカル	
研究所製、9H-Hexadecafluorononanoic	
acid (一般式(2)のフッ素含有有機酸, $n=8$)	1.3重量部
超純水	96.7重量部

【0038】次に、図2に示すリソグラフィー工程に従ってレジストパターンを形成した。

【0039】まず、この基板1上に上記ポジ型の化学増幅型レジスト材料をスピコートし、100℃で120秒間プリバークすることにより0.6 μ mから1.0 μ m
40 mの範囲でレジスト層2を形成した(図2(a))。

【0040】次いで、レジスト層2上に上記水溶性膜材料をスピコートすることにより410Åの水溶性層3を形成した(図2(b))。

【0041】そして、エキシマレーザーステッパー(ニコン社, NSR-2005EX8A, NA=0.5)を用いて露光し(図2(c))、超純水により水溶性層3を剥離後、75℃で120秒間PEBを施し、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で現像を行なうと、ポジ型のパターンを得ることができた
50

8

*シマレーザ)の光を用いる場合、反射防止膜の最適膜厚は400~440Å、その3倍、5倍程度の厚さであるから、かかる条件において、本発明の反射防止膜を用いた場合における上記反射光の低減効果、光多重干渉効果が有効に発揮されるものである。

【0032】

【発明の効果】本発明の水溶性膜材料は、化学増幅型レジスト層の上層の反射防止膜及び保護膜としても機能を有し、成膜性よく、微細で寸法精度及び合わせ精度が高く、簡便で生産性が高く、再現性よくレジストパターンの形成を可能にし得るものである。従って、本発明材料を用いることにより、半導体集積回路を製造する際のフォトリソグラフィーのパターン形成時に凹凸のある基板上にも高精度の微細加工を行なうことができる。

【0033】

【実施例】以下、実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

【0034】【実施例1】ポジ型の化学増幅型レジスト材料としては、下記の組成のものを使用した。

【0035】

※の屈折率は1.51であった。

【0037】

(図2(d))。

【0042】得られた0.35 μ mのラインアンドスペースのレジストパターンの寸法バラツキを観察すると、レジスト単層リソグラフィーでは約 $\pm 0.050\mu$ m以上であったが、上記水溶性膜材料を用いたリソグラフィーでは約 $\pm 0.020\mu$ mまで低減することができた。尚、露光からPEBまでの放置時間を1時間とした場合も寸法バラツキは約 $\pm 0.020\mu$ mであった。

【0043】また、PEB前に超純水による水溶性層3の剥離を行わず、PEB後に剥離を行なった場合、PEB前及びPEB後に超純水による水溶性層3の剥離を行わず、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で水溶性層3の剥離と現像を一括に行なった場合も、同様の結果を得ることができた。

【0044】【実施例2】水溶性膜材料としては、下記

の組成のものを使用した。この皮膜の波長248nmで
の屈折率は1.45であった。 *

Luviskol VA-64 (BASFジャパン (株))
社製、N-ビニルピロリドン/酢酸ビニル6:4の共重合体 1.3重量部
C-1800 (株)ダイキンファインケミカル研究所製、
Perfluorononanoic acid (一般式
(1)のフッ素含有有機酸, n=8) 1.9重量部
超純水 96.8重量部

【0046】次に、図2に示すリソグラフィー工程に従
ってレジストパターンを形成した。

【0047】まず、この基板1上に上記ポジ型の化学増
幅型レジスト材料をスピコートし、100℃で120
秒間プリベークすることにより0.6μmから1.0μ
mの範囲でレジスト層2を形成した(図2(a))。

【0048】次いで、レジスト層2上に上記水溶性膜材
料をスピコートすることにより420Åの水溶性層3
を形成した(図2(b))。

【0049】そして、エキシマレーザーステッパー (ニ
コン社, NSR-2005EX8A, NA=0.5) を
用いて露光し(図2(c))、超純水により水溶性層3
を剥離後、75℃で120秒間PEBを施し、2.38
%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で
現像を行なうと、ポジ型のパターンを得ることができた
(図2(d))。

【0050】得られた0.35μmのラインアンドスペース

N-ビニルピロリドン/ビニルアルコール6:4の共重合体 1.6重量部
C-1800 (株)ダイキンファインケミカル研究所製、
Perfluorononanoic acid (一般式
(1)のフッ素含有有機酸, n=8) 1.6重量部
超純水 96.8重量部

【0054】この水溶性膜材料を用いて実施例1と同様
に操作したところ、実施例2と同様の結果を得ることが
できた。

【0055】〔実施例4〕水溶性膜材料としては、下記★

N-ビニルピロリドン/アクリル酸7:3の共重合体 1.6重量部
C-5800 (株)ダイキンファインケミカル研究所製、
9-Hexadecafluorononanoic
acid (一般式(2)のフッ素含有有機酸, n=8) 1.6重量部
超純水 96.8重量部

【0057】この水溶性膜材料を用いて実施例1と同様
に操作したところ、実施例1と同様の結果を得ることが
できた。

【0058】〔実施例5〕水溶性膜材料としては、下記☆

N-ビニルピロリドン/アクリル酸メチル7:3の共重合体 1.6重量部
C-5800 (株)ダイキンファインケミカル研究所製、
9H-Hexadecafluorononanoic
acid (一般式(2)のフッ素含有有機酸, n=8) 1.6重量部
超純水 96.8重量部

【0060】この水溶性膜材料を用いて実施例1と同様
に操作したところ、実施例1と同様の結果を得ることが

※一スのレジストパターンの寸法バラツキを観察すると、
レジスト単層リソグラフィーでは約±0.050μm以
上であったが、上記水溶性膜材料を用いたリソグラフ
ィーでは約±0.015μmまで低減することができた。
尚、露光からPEBまでの放置時間を1時間とした場合
も寸法バラツキは約±0.015μmであった。

【0051】また、PEB前に超純水による水溶性層3
の剥離を行わず、PEB後に剥離を行なった場合、P
EB前及びPEB後に超純水による水溶性層3の剥離を
行わず、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒド
ロキシドの水溶液で水溶性層3の剥離と現像を一括に行
なった場合も、同様の結果を得ることができた。

【0052】〔実施例3〕水溶性膜材料としては、下記
の組成のものを使用した。この皮膜の波長248nmで
の屈折率は1.46であった。

【0053】

★の組成のものを使用した。この皮膜の波長248nmで
の屈折率は1.49であった。

【0056】

☆の組成のものを使用した。この皮膜の波長248nmで
の屈折率は1.50であった。

【0059】

【図面の簡単な説明】

【図1】ポジ型レジスト材料のリソグラフィー工程の説明図である。

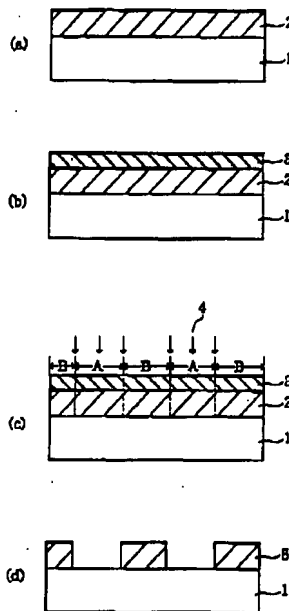
【図2】反射防止膜を有さないレジスト層の光散乱状態を示す説明図である。

【図3】反射防止膜を形成したレジスト層の光散乱状態を示す説明図である。

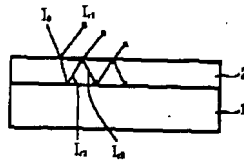
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 レジスト層
- 3 水溶性層
- 4 エキシマレーザー
- 5 レジストパターン

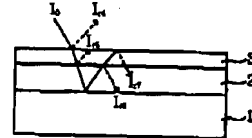
【図1】



【図2】



【図3】



【手続補正書】

【提出日】平成6年11月22日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0054

【補正方法】変更

【補正内容】

【0054】この水溶性膜材料を用いて実施例2と同様に操作したところ、実施例2と同様の結果を得ることができた。

フロントページの続き

(72)発明者 竹田 好文

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の
1 信越化学工業株式会社合成技術研究所
内

(72)発明者 及川 勝之

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の
1 信越化学工業株式会社合成技術研究所
内